

THERMISTOR ELEMENT

Publication number: JP2001143907 (A)

Publication date: 2001-05-25

Inventor(s): OGATA IPPEI; MAKINO TASUKE; KUZUOKA KAORU

Applicant(s): NIPPON SOKEN; DENSO CORP

Classification:

- International: C04B35/00; H01C7/04; C04B35/00; H01C7/04; (IPC1-7); H01C7/04; C04B35/00

- European:

Application number: JP20000242285 20000810

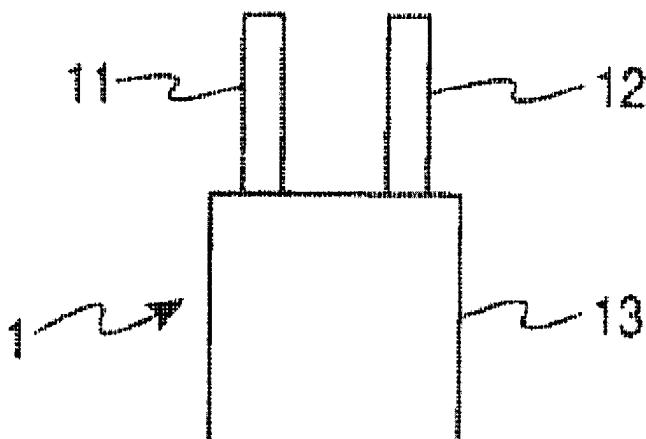
Priority number(s): JP20000242285 20000810; JP19990242946 19990830

Also published as:

JP3776691 (B2)

Abstract of JP 2001143907 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a wide range type thermistor element which can detect a temperature in a wide range from a room temperature to 1000 deg.C and has a resistance value of small change due to thermal hysteresis or the like. **SOLUTION:** The element of a thermistor is constituted of a mixed sintered body (MM')O₃.AOX of composite perovskite oxide shown by (MM')O₃ and metal oxide shown by AOX. As the metal oxide AOX, heat resisting metal oxide of high resistance is used which has a melting point of at least 1300 deg.C and a resistance value of at least 1000 &Omega (at 1000 deg.C) of AOX simple substance in a thermistor element form. As a result, the resistance value in a temperature range from a room temperature to 1000 deg.C is set in a range of 100 &Omega to 100 k&Omega , and change of the resistance value is reduced.



(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-143907

(P2001-143907A)

(43) 公開日 平成13年5月25日 (2001.5.25)

(51) Int.Cl.⁷
H 01 C 7/04
C 04 B 35/00

識別記号

F I
H 01 C 7/04
C 04 B 35/00

テ-マコ-ト^{*} (参考)
4 G 0 3 0
H 5 E 0 3 4

審査請求 未請求 請求項の数14 O.L (全 25 頁)

(21) 出願番号 特願2000-242285(P2000-242285)
(22) 出願日 平成12年8月10日(2000.8.10)
(31) 優先権主張番号 特願平11-242946
(32) 優先日 平成11年8月30日(1999.8.30)
(33) 優先権主張国 日本 (JP)

(71) 出願人 000004695
株式会社日本自動車部品総合研究所
愛知県西尾市下羽角町岩谷14番地
(71) 出願人 000004260
株式会社デンソー
愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地
(72) 発明者 緒方 逸平
愛知県西尾市下羽角町岩谷14番地 株式会
社日本自動車部品総合研究所内
(74) 代理人 100067596
弁理士 伊藤 求馬

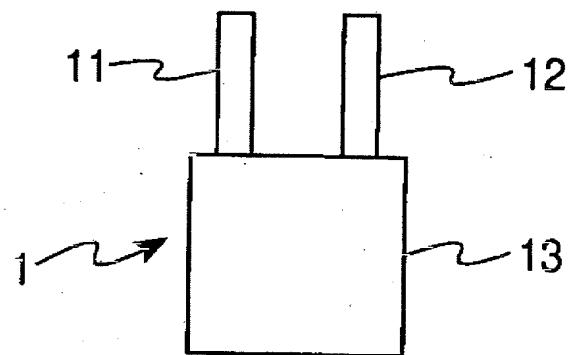
最終頁に統く

(54) 【発明の名称】 サーミスタ素子

(57) 【要約】

【課題】 室温から1000°Cの高温域までの広い温度範囲にわたって温度が検知でき、熱履歴等による抵抗値変化の小さいワイドレンジ型サーミスタ素子を得る。

【解決手段】 サーミスタ素子の素子部を(MM⁻)O₃で表される複合ペロブスカイト酸化物と、AO_xで表される金属酸化物との混合焼結体(MM⁻)O₃·AO_xで構成する。金属酸化物AO_xとして、1300°C以上の融点を有し、サーミスタ素子形状におけるAO_x単体の抵抗値(1000°C)が1000Ω以上である高抵抗の耐熱性金属酸化物を用いると、室温~1000°Cの温度範囲において抵抗値が100Ω~100kΩの範囲となり、抵抗値変化も小さくできる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 (MM⁻)O₃ で表される複合ペロブスカイト酸化物と、AO_x で表される金属酸化物との混合焼結体 (MM⁻)O₃ · AO_x からなるサーミスタ素子であって、

上記複合ペロブスカイト酸化物 (MM⁻)O₃ において、Mが周期律表第2A族およびLaを除く第3A族の元素から選択される1種ないしそれ以上の元素であり、M⁻が周期律表第3B族、第4A族、第5A族、第6A族、第7A族および第8族の元素から選択される1種ないしそれ以上の元素であるとともに、

上記金属酸化物AO_x が、1300°C以上の融点を有し、サーミスタ素子形状におけるAO_x 単体の抵抗値 (1000°C) が1.000Ω以上の金属酸化物であることを特徴とするサーミスタ素子。

【請求項2】 上記混合焼結体における上記複合ペロブスカイト酸化物 (MM⁻)O₃ のモル分率をa、上記金属酸化物AO_x のモル分率をbとした時に、aとbが、0.05≤a<1.0、0.05<b≤0.95、a+b=1の関係を満足する請求項1記載のサーミスタ素子。

【請求項3】 上記複合ペロブスカイト酸化物 (MM⁻)O₃ におけるMが、Mg、Ca、Sr、Ba、Y、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、YbおよびScから選択される1種ないしそれ以上の元素であり、M⁻が、Al、Ga、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Tc、Re、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、IrおよびPtから選択される1種ないしそれ以上の元素である請求項1または請求項2記載のサーミスタ素子。

【請求項4】 上記金属酸化物AO_x において、金属Aが、B、Mg、Si、Ca、Sc、Ti、Cr、Mn、Fe、Ni、Zn、Ga、Ge、Sr、Zr、Nb、Sn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、HfおよびTaから選択される1種ないしそれ以上の元素である請求項1ないし請求項3のいずれか記載のサーミスタ素子。

【請求項5】 上記金属酸化物AO_x が、MgO、SiO₂、Sc₂O₃、TiO₂、Cr₂O₃、MnO、Mn₂O₃、Fe₂O₃、Fe₃O₄、NiO、ZnO、Ga₂O₃、ZrO₂、Nb₂O₅、SnO₂、CeO₂、Pr₂O₃、Nd₂O₃、Sm₂O₃、Eu₂O₃、Gd₂O₃、Tb₂O₃、Dy₂O₃、Ho₂O₃、Er₂O₃、Tm₂O₃、Yb₂O₃、Lu₂O₃、HfO₂およびTa₂O₅から選ばれる1種ないしそれ以上の金属酸化物である請求項4記載のサーミスタ素子。

【請求項6】 上記金属酸化物AO_x が、Mg、Y、AlおよびSiから選ばれる1種または二種以上を含む複合金属酸化物である請求項1ないし請求項3のいずれか

記載のサーミスタ素子。

【請求項7】 上記金属酸化物AO_x が、MgAl₂O₄、Y₂SiO₅、3Al₂O₃ · 2SiO₂、YA₁O₃、Y₃Al₅O₁₂、2MgO · SiO₂、CaSiO₃ およびMgCrO₄ から選ばれる1種ないしそれ以上の金属酸化物である請求項6記載のサーミスタ素子。

【請求項8】 上記金属酸化物AO_x が、MgO、Sc₂O₃、ZrO₂、Lu₂O₃、HfO₂、Cr₂O₃、Pr₂O₃、Nd₂O₃、Sm₂O₃、Eu₂O₃、Gd₂O₃、Tb₂O₃、Dy₂O₃、Ho₂O₃、Er₂O₃、Tm₂O₃、Yb₂O₃、CeO₂ およびMgCrO₄ から選ばれる1種ないしそれ以上の金属酸化物である請求項4記載のサーミスタ素子。

【請求項9】 上記金属酸化物AO_x が、SiO₂、TiO₂、MnO、Mn₂O₃、Fe₂O₃、Fe₃O₄、NiO、ZnO、Ga₂O₃、Nb₂O₅、SnO₂、Ta₂O₅、2MgO · SiO₂、MgAl₂O₄、CaSiO₃、Y₂SiO₅、3Al₂O₃ · 2SiO₂、YA₁O₃ およびY₃Al₅O₁₂から選ばれる1種ないしそれ以上の金属酸化物である請求項4記載のサーミスタ素子。

【請求項10】 焼結助剤としてCaO、CaCO₃、SiO₂ およびCaSiO₃ のうちの少なくとも一種を含有する請求項1ないし請求項9のいずれか記載のサーミスタ素子。

【請求項11】 請求項1ないし請求項10のいずれか記載のサーミスタ素子からなる温度センサ。

【請求項12】 請求項1ないし請求項10のいずれか記載のサーミスタ素子を製造する方法において、上記複合ペロブスカイト酸化物 (MM⁻)O₃ と上記金属酸化物AO_x を混合して粉碎し、粉碎後の混合物の平均粒径を、混合前の上記金属酸化物AO_x の平均粒径以下とした後、所定形状に成形、焼成することを特徴とするサーミスタ素子の製造方法。

【請求項13】 請求項1ないし請求項10のいずれか記載のサーミスタ素子を製造する方法において、上記複合ペロブスカイト酸化物 (MM⁻)O₃ におけるMの原料とM⁻の原料とを混合して粉碎し、粉碎後の混合物の平均粒径を、混合前の上記Mの原料の平均粒径以下でかつO.5μm以下とした後、仮焼成することにより上記複合ペロブスカイト酸化物 (MM⁻)O₃ とし、これを上記金属酸化物AO_x と混合した後、所定形状に成形、焼成することを特徴とするサーミスタ素子の製造方法。

【請求項14】 請求項1ないし請求項10のいずれか記載のサーミスタ素子を製造する方法において、上記複合ペロブスカイト酸化物 (MM⁻)O₃ におけるMの原料とM⁻の原料とを混合して粉碎し、粉碎後の混合物の平均粒径を、混合前の上記Mの原料の平均粒径以下でかつO.5μm以下とした後、仮焼成することにより上記複合ペロブスカイト酸化物 (MM⁻)O₃ とし、得られ

た上記複合ペロブスカイト酸化物(MM') O_3 と上記金属酸化物 AO_x とを混合して粉碎し、粉碎後の混合物の平均粒径を、混合前の上記金属酸化物 AO_x の平均粒径以下とした後、所定形状に成形、焼成することを特徴とするサーミスタ素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、サーミスタ素子、特に室温から約1000°C程度の高温域までの広い温度領域にわたって温度検知可能であり、温度センサとして好適なワイドレンジ型サーミスタ素子とその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来より、サーミスタ素子を用いた温度センサが広く用いられている。サーミスタ素子は、温度によって抵抗値が変化する特徴を有しており、その特性は、一般に、抵抗値と抵抗温度係数(抵抗値の温度依存性)によって示される。温度センサとして用いられる場合、サーミスタ素子の抵抗値は、温度センサを構成する温度検出回路の抵抗値範囲に対応していることが必要であり、通常、使用温度範囲において、100Ω～100kΩの範囲にあることが望ましい。また、サーミスタ素子に熱履歴を与えた場合に、初期抵抗値に対する熱履歴後の抵抗値変化が小さく、安定した特性を示すことが要求される。

【0003】サーミスタ素子の抵抗値特性は、素子を構成する材料によって異なり、使用目的に応じた抵抗値特性を示す種々の材料が開発されている。例えば、自動車用排ガス温度、ガス給湯器のガス火炎温度、加熱炉の温度等、1000°C程度の高温域を検知するサーミスタ素子には、例えば、特開平7-201528号公報に記載されるような、ペロブスカイト系材料が主に用いられている。ペロブスカイト系材料は、一般に(MM') O_3 で表されるペロブスカイト構造の複合酸化物よりなり、上記公報には、Y、Sr、Cr、Fe、Ti等の酸化物を所定の組成割合で混合し、焼成して完全固溶体としたサーミスタ素子用の磁器組成物が、高温域で使用されて安定した特性を示すことが記載されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところで、近年、室温から1000°C以上の高温域までの広い温度領域にわたって温度検知可能な、いわゆるワイドレンジ型サーミスタ素子の開発が望まれている。しかしながら、上記公報に記載される従来のサーミスタ素子は、400～1300°C程度の中温から高温域の測定には適しているものの、室温から400°C程度の低中温域において抵抗値が増大するために、絶縁との判別ができず、温度検出ができないという問題があった。一方、複合ペロブスカイト酸化物の組成や置換割合を変更することにより、抵抗値特性を調整することも可能であるが、低中温域を検出

可能とするために低抵抗値としたサーミスタ素子は、高温域における抵抗値が低くなりすぎて、所望の抵抗値範囲(100Ω～100kΩ)を満足させることができない、あるいは、熱履歴等による抵抗値の変化が10～30%程度と大きく安定性に欠ける、といった問題が生じることが判明した。

【0005】このように、室温から1000°C程度の高温域までの広い温度範囲にわたって温度が検知でき、しかも、熱履歴等による抵抗値変化の小さいサーミスタ素子の開発が要求されている。さらに、1000°C程度の高温に常時晒されるような条件下での使用に耐えるには、1400～1500°C程度まで温度が上昇しても抵抗値変化がない、高い耐熱性を有することが望ましい。また、サーミスタ素子と同時焼成されるリード線材料へのダメージを小さくするには、焼成温度は低い方がよく、例えば1600°Cより低い温度で焼成可能な易焼結性のサーミスタ素子が望まれている。

【0006】そこで、本発明は、室温～1000°Cの温度範囲において抵抗値が100Ω～100kΩの範囲にあり、かつ、熱履歴等に対して抵抗値変化が小さく安定した特性を示す、低抵抗値特性と抵抗値安定性の両方を兼ね備えたワイドレンジ型サーミスタ素子を得ることを第1の目的とする。また、これに加えて、1400～1500°C程度の高温でも抵抗値変化がなく高い耐熱性を示し、あるいは1600°Cより低い温度で焼成可能で易焼結性に優れるサーミスタ素子を得ることを第2の目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の請求項1のサーミスタ素子は、(MM') O_3 で表される複合ペロブスカイト酸化物と、 AO_x で表される金属酸化物との混合焼結体(MM') O_3 ・ AO_x からなり、上記複合ペロブスカイト酸化物(MM') O_3 において、Mが周期律表第2A族およびLaを除く第3A族の元素から選択される1種ないしそれ以上の元素であり、M'が周期律表第3B族、第4A族、第5A族、第6A族、第7A族および第8族の元素から選択される1種ないしそれ以上の元素であるとともに、上記金属酸化物 AO_x が、1300°C以上の融点を有し、サーミスタ素子形状における AO_x 単体の抵抗値(1000°C)が1000Ω以上である、高抵抗値の耐熱性金属酸化物であることを特徴とする。

【0008】従来の完全固溶体からなるペロブスカイト型構造のサーミスタ素子は、室温～1000°Cの温度範囲における抵抗値特性と、熱履歴による安定性の2つの特性を両立させることができない。そこで、本発明では、完全固溶体ではなく、室温～1000°Cの温度範囲において比較的低い抵抗値特性を有する上記複合ペロブスカイト酸化物(MM') O_3 と、高抵抗値かつ高耐熱性の上記金属酸化物 AO_x との混合焼結体を用いること

で、両者の特性をそれぞれ有する新規なサーミスタ素子を実現した。

【0009】すなわち、上記金属酸化物 AO_x は高抵抗値であるので、上記複合ペロブスカイト酸化物(MM⁺) O_3 の高温域における抵抗値を高くすることができ、また、融点が高く耐熱性に優れるので、サーミスタ素子の高温安定性を高めることができる。よって、室温～1000°Cの温度範囲における抵抗値が100Ω～100kΩの範囲にあり、しかも、熱履歴等による抵抗値の変化を小さい、安定性に優れるワイドレンジ型サーミスタ素子を得ることができ、温度センサ等に好適に使用されて、広い温度範囲で高い性能を発揮することができる。

【0010】請求項2では、上記混合焼結体における上記複合ペロブスカイト酸化物(MM⁺) O_3 のモル分率をa、上記金属酸化物 AO_x のモル分率をbとした時に、aとbが、0.05≤a<1.0、0.05<b≤0.95、a+b=1の関係を満足するものとする。好ましくは、上記複合ペロブスカイト酸化物(MM⁺) O_3 と上記金属酸化物 AO_x のモル分率a、bが上記関係にあると、より確実に上記効果を達成することができる。

【0011】請求項3のように、上記効果を得るために、上記複合ペロブスカイト酸化物(MM⁺) O_3 において、Mが、Mg、Ca、Sr、Ba、Y、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、YbおよびScから選択される1種ないしそれ以上の元素であり、M⁺が、Al、Ga、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Tc、Re、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、IrおよびPtから選択される1種ないしそれ以上の元素であることが実用上、好ましい。

【0012】請求項4のように、上記金属酸化物 AO_x における金属Aとしては、B、Mg、Si、Ca、Sc、Ti、Cr、Mn、Fe、Ni、Zn、Ga、Ge、Sr、Zr、Nb、Sn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、HfおよびTaから選択される1種ないしそれ以上の元素が用いられる。

【0013】請求項5のように、具体的には、上記金属酸化物 AO_x として、MgO、SiO₂、Sc₂O₃、TiO₂、Cr₂O₃、MnO、Mn₂O₃、Fe₂O₃、Fe₃O₄、NiO、ZnO、Ga₂O₃、ZrO₂、Nb₂O₅、SnO₂、CeO₂、Pr₂O₃、Nd₂O₃、Sm₂O₃、Eu₂O₃、Gd₂O₃、Tb₂O₃、Dy₂O₃、Ho₂O₃、Er₂O₃、Tm₂O₃、Yb₂O₃、Lu₂O₃、HfO₂、Ta₂O₅から選択される1種ないしそれ以上の金属酸化物が挙げられる。これら金属酸化物は、いずれも高抵抗値かつ高耐熱性を示し、サーミスタ素子の性能向上に寄与する。

【0014】請求項6のように、上記金属酸化物 AO_x として、Mg、Y、AlおよびSiから選ばれる一種または二種以上を含む複合金属酸化物を用いることもできる。具体的には、請求項7のように、上記金属酸化物 AO_x として、MgAl₂O₄、Y₂SiO₅、3Al₂O₃・2SiO₂、YAlO₃、Y₃Al₅O₁₂、2MgO・SiO₂、CaSiO₃およびMgCrO₄から選ばれる一種ないしそれ以上の複合金属酸化物が挙げられ、いずれも、高抵抗値と高耐熱性を示してサーミスタ素子の性能向上に寄与する。

【0015】請求項8のように、上記金属酸化物 AO_x として、MgO、Sc₂O₃、ZrO₂、Lu₂O₃、HfO₂、Cr₂O₃、Pr₂O₃、Nd₂O₃、Sm₂O₃、Eu₂O₃、Gd₂O₃、Tb₂O₃、Dy₂O₃、Ho₂O₃、Er₂O₃、Tm₂O₃、Yb₂O₃、CeO₂およびMgCrO₄から選ばれる一種ないしそれ以上の金属酸化物を用いると、耐熱性を向上する効果が大きく、1400～1500°C程度の高温にも十分耐えることができる。

【0016】請求項9のように、上記金属酸化物 AO_x として、SiO₂、TiO₂、MnO、Mn₂O₃、Fe₂O₃、Fe₃O₄、NiO、ZnO、Ga₂O₃、Nb₂O₅、SnO₂、Ta₂O₅、2MgO・SiO₂、MgAl₂O₄、CaSiO₃、Y₂SiO₅、3Al₂O₃・2SiO₂、YAlO₃およびY₃Al₅O₁₂から選ばれる一種ないしそれ以上の金属酸化物を用いると、1600°Cより低い温度で焼成可能であり、易焼結性に優れる。

【0017】請求項10のように、上記混合焼結体に、焼結助剤としてCaO、CaCO₃、SiO₂およびCaSiO₃のうちの少なくとも一種を添加することもできる。これら焼結助剤は、上記混合焼結体の焼結密度を高め、素子特性を向上させる。

【0018】請求項11の発明は、上記請求項1ないし請求項10のいずれか記載のサーミスタ素子からなる温度センサを提供するものである。上記各請求項の構成を有するサーミスタ素子は、広い温度範囲にわたって温度が検知でき、安定した特性を有するので、高性能でしかも耐久性に優れる温度センサを実現することができる。

【0019】請求項12の発明は、上記請求項1ないし請求項10のいずれか記載のサーミスタ素子を製造する方法であり、上記複合ペロブスカイト酸化物(MM⁺) O_3 と上記金属酸化物 AO_x とを混合して粉碎し、粉碎後の混合物の平均粒径を、混合前の上記金属酸化物 AO_x の平均粒径以下とした後、所定形状に成形、焼成することを特徴とする。

【0020】本発明のサーミスタ素子を用いた温度センサについて、その検出温度精度を調べたところ、室温～1000°Cの温度域で±20～30°Cの範囲でばらつきを生じることがわかった。そこで、サーミスタ素子の製

造工程における各条件について調べた結果、上記温度精度のばらつきが、仮焼成により得られる上記複合ペロブスカイト酸化物 $(MM^-)O_3$ （または $(MM^-)O_3 \cdot AO_x$ ）の平均粒径が、これと混合される上記金属酸化物 AO_x の平均粒径より大きいために、両者が均一に混合せずに混合焼結体の組成がばらつき、その結果として、サーミスタ素子の抵抗値がばらつくことに起因することが判明した。そして、上記請求項10の製造方法により、両者を混合、粉碎して微粒化し、その平均粒径を、混合前の上記金属酸化物 AO_x の平均粒径以下とすることで、この組成変動を低減し、抵抗値のばらつきを低減できることを見出した。よって、この方法によれば、より温度精度のばらつきの少ないワイドレンジ型サーミスタ素子を実現できる。

【0021】請求項13の方法では、上記複合ペロブスカイト酸化物 $(MM^-)O_3$ におけるMの原料とM⁻の原料とを混合して粉碎し、粉碎後の混合物の平均粒径を、混合前の上記Mの原料の平均粒径以下でかつて、5μm以下とした後、仮焼成することにより上記複合ペロブスカイト酸化物 $(MM^-)O_3$ とし、これを上記金属酸化物 AO_x と混合した後、所定形状に成形、焼成する。

【0022】上記温度精度のばらつきに影響する他の要因に、上記複合ペロブスカイト酸化物 $(MM^-)O_3$ （または $(MM^-)O_3 \cdot AO_x$ ）の仮焼成体自体のばらつきがあることがわかった。そこで、これを低減する他の方法として、上記仮焼成体を調製する工程において、Mの原料とM⁻の原料とを混合、粉碎して微粒化し、その平均粒径を、所定値以下とすることで、サーミスタ素子の抵抗値のばらつきを低減できることを見出した。よって、この方法によても、より温度精度のばらつきの少ないワイドレンジ型サーミスタ素子を実現できる。

【0023】請求項14の方法では、上記複合ペロブスカイト酸化物 $(MM^-)O_3$ におけるMの原料とM⁻の原料とを混合して粉碎し、粉碎後の混合物の平均粒径を、混合前の上記Mの原料の平均粒径以下でかつて、5μm以下とした後、仮焼成することにより上記複合ペロブスカイト酸化物 $(MM^-)O_3$ とし、得られた上記複合ペロブスカイト酸化物 $(MM^-)O_3$ と上記金属酸化物 AO_x とを混合して粉碎し、粉碎後の混合物の平均粒径を、混合前の上記金属酸化物 AO_x の平均粒径以下とした後、所定形状に成形、焼成する。

【0024】この方法は、上記請求項12、13の方法を組み合わせたものであり、両方法の効果を組み合わせることで、さらに温度精度のばらつきを低減したワイドレンジ型サーミスタ素子を実現できる。

【0025】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明のサーミスタ素子は、 $(MM^-)O_3$ で表される

複合ペロブスカイト酸化物と、 AO_x で表される金属酸化物とを混合して、焼成した混合焼結体からなり、下記一般式(1)で示される。

$$a(MM^-)O_3 \cdot bAO_x \quad \dots \quad (1)$$

式中、aは $(MM^-)O_3$ のモル分率を、bは AO_x のモル分率を示す。本発明のサーミスタ素子を構成する

$(MM^-)O_3$ は、ペロブスカイト構造を有する複合酸化物で、Mは周期律表第2A族およびLaを除く第3A族の元素から選択される1種ないしそれ以上の元素を、M⁻は周期律表第3B族、第4A族、第5A族、第6A族、第7A族および第8族の元素から選択される1種ないしそれ以上の元素を示す。ここで、Laは吸湿性が高く、大気中の水分と反応して不安定な水酸化物を形成し、サーミスタ素子を破壊する等の問題があるため、Mとして用いない。

【0026】具体的には、Mとなる第2A族の元素としては、例えば、Mg、Ca、Sr、Baが、第3A族の元素としては、例えば、Y、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Yb、Scが挙げられる。また、M⁻となる第3B族の元素としては、例えば、Al、Gaが、第4A族の元素としては、例えば、Ti、Zr、Hfが、第5A族の元素としては、例えば、V、Nb、Taが、第6A族の元素としては、例えば、Cr、Mo、Wが、第7A族の元素としては、例えば、Mn、Tc、Reが、第8族の元素としては、例えば、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Ptが好適に使用される。

【0027】MとM⁻の組み合わせは、所望の抵抗値特性が得られるように、任意に組み合わせることができ、これらM、M⁻を適正に選択した複合ペロブスカイト酸化物 $(MM^-)O_3$ は、低抵抗値および低抵抗温度係数（例えば1000～4000(K)）を示す。このような複合ペロブスカイト酸化物 $(MM^-)O_3$ としては、例えば、Y(Cr, Mn)O₃等が好適に使用される。なお、MまたはM⁻として複数の元素を選択した場合、各元素のモル比は、所望の抵抗値特性に応じて、適宜設定することができる。

【0028】ただし、複合ペロブスカイト酸化物 $(MM^-)O_3$ を単独でサーミスタ材料として用いた場合、抵抗値の安定性が不十分であり、また、高温域の抵抗値が低くなる傾向にあるため、本発明では、サーミスタ素子の抵抗値を安定化し、かつ所望の範囲とする材料として、金属酸化物 AO_x を混合使用する。従って、金属酸化物 AO_x に必要な特性としては、①高温域において高い抵抗値を有すること、かつ②耐熱性に優れ、高温において安定であること、が挙げられる。具体的には、①については、センサとして使用される通常のサーミスタ素子の寸法形状で、 AO_x 単体（複合ペロブスカイト酸化物を含まない）の1000°Cでの抵抗値が1000Ω以上であること、②については、融点が1300°C以上で

あり、センサの常用最高温度である1000°Cよりも十分高いこと、を満たしていればよい。

【0029】上記^①、^②の特性を満足するために、金属酸化物AO_xにおける金属Aとして、B、Mg、Si、Ca、Sc、Ti、Cr、Mn、Fe、Ni、Zn、Ga、Ge、Sr、Zr、Nb、Sn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Hf、Taから選択される1種ないしそれ以上の元素が好適に用いられる。具体的には、金属酸化物AO_xとして、MgO、SiO₂、Sc₂O₃、TiO₂、Cr₂O₃、MnO、Mn₂O₃、Fe₂O₃、Fe₃O₄、NiO、ZnO、Ga₂O₃、Nb₂O₅、SnO₂、Ta₂O₅、2MgO·SiO₂、MgAl₂O₄、CaSiO₃、Y₂SiO₅、3Al₂O₃·2SiO₂、YAlO₃、Y₃Al₅O₁₂が挙げられる。これら金属酸化物を混合使用すると、1600°Cより低い温度で焼成が可能になるので、焼成によるリード線材料のダメージを小さくできる利点がある。また、焼成温度の低下による製作コストの低減が可能である。

【0030】上記(1)に示される混合焼結体において、aは複合酸化物(MM⁺)O₃のモル分率を、bは金属酸化物AO_xのモル分率を示している。本発明では、これらaとbが、0.05≤a<1.0、0.05<b≤0.95、a+b=1の関係を満足することが望ましく、この範囲で、aとbを適宜選択することにより、所望の低抵抗値と低抵抗温度係数を実現することができる。このように、広い範囲でa、bを変えることができるので、これら抵抗値特性を広い範囲で種々制御することができる。

【0031】あるいは、金属酸化物AO_xとして、Mg、Y、AlおよびSiから選ばれる一種または二種以上を含む複合金属酸化物を用いることもできる。この具体例としては、MgAl₂O₄、Y₂SiO₅、3Al₂O₃·2SiO₂、YAlO₃、Y₃Al₅O₁₂、2MgO·SiO₂、CaSiO₃およびMgCrO₄等が挙げられ、これらのうちの一種ないしそれ以上の複合金属酸化物を用いることによっても、上記^①、^②の特性を満足させることができる。

【0032】これら金属酸化物AO_xは、その融点で以下の2つのグループに分類することができる。グループ1は、融点が2000°C以上の金属酸化物AO_xのグループであり、上述した効果(所望の抵抗値特性と抵抗値安定性)に加えて、サーミスタ素子の耐熱性を大きく向上させる効果がある。このグループ1に属する金属酸化物AO_xとしては、MgO、Sc₂O₃、ZrO₂、Lu₂O₃、HfO₂、Cr₂O₃、Pr₂O₃、Nd₂O₃、Sm₂O₃、Eu₂O₃、Gd₂O₃、Tb₂O₃、Dy₂O₃、Ho₂O₃、Er₂O₃、Tm₂O₃、Yb₂O₃、CeO₂、MgCrO₄が挙げられ、これら金属酸化物を混合したサーミスタ素子は、1400~1500°C程度まで温度上昇させても抵抗値がほとんど変化する事がない。これらの中でも、特に、MgO、Sc₂O₃、ZrO₂、Lu₂O₃、HfO₂は、融点が2400°C以上と高く、サーミスタ素子の耐熱性を向上させる効果が高いので、1000°C付近の高温に常時晒されるような環境下で使用される場合に有効である。

【0033】グループ2は、融点が2000°Cより低い金属酸化物AO_xのグループであり、上述した効果(所望の抵抗値特性と抵抗値安定性)に加えて、サーミスタ素子の易焼結性を大きく向上させる効果がある。このグ

ループ2に属する金属酸化物AO_xとしては、SiO₂、TiO₂、MnO、Mn₂O₃、Fe₂O₃、Fe₃O₄、NiO、ZnO、Ga₂O₃、Nb₂O₅、SnO₂、Ta₂O₅、2MgO·SiO₂、MgAl₂O₄、CaSiO₃、Y₂SiO₅、3Al₂O₃·2SiO₂、YAlO₃、Y₃Al₅O₁₂が挙げられる。これら金属酸化物を混合使用すると、1600°Cより低い温度で焼成が可能になるので、焼成によるリード線材料のダメージを小さくできる利点がある。また、焼成温度の低下による製作コストの低減が可能である。

【0034】上記(1)に示される混合焼結体において、aは複合酸化物(MM⁺)O₃のモル分率を、bは金属酸化物AO_xのモル分率を示している。本発明では、これらaとbが、0.05≤a<1.0、0.05<b≤0.95、a+b=1の関係を満足することが望ましく、この範囲で、aとbを適宜選択することにより、所望の低抵抗値と低抵抗温度係数を実現することができる。このように、広い範囲でa、bを変えることができるので、これら抵抗値特性を広い範囲で種々制御することができる。

【0035】また、この混合焼結体は、焼結助剤としてCaO、CaCO₃、SiO₂、CaSiO₃のうちの少なくとも一種を含有することもできる。これら焼結助剤は、複合酸化物(MM⁺)O₃と金属酸化物AO_xの混合物の焼成温度において液相を形成し、焼結を促進する効果がある。これにより、得られる混合焼結体の焼結密度が向上し、サーミスタ素子の抵抗値を安定化とともに、焼成温度の変動に対して抵抗値のばらつきが低減できる。これら焼結助剤の添加量は、その種類に応じて適宜調製される。

【0036】図1、2に、上記混合焼結体よりなるサーミスタ素子1およびこれを用いた温度センサSの一例を示す。図1のように、サーミスタ素子1は、平行な2本のリード線11、12の各端部が素子部13に埋設された形状を有し、上記混合焼結体を、例えば外径1.60mmの円柱形に成形して素子部13となしている。このサーミスタ素子1を、図2に示す一般的な温度センサアッシャーに組み込んで温度センサSとする。図2(a)に示すように、温度センサSは、筒状の耐熱性金属ケース2を有し、サーミスタ素子1は、その左半部内に配置されている。金属ケース2の右半部には、外部より延びる金属パイプ3の一端が位置している。金属パイプ3は、図2(b)に示すように、内部にリード線31、32を保持しており、これらリード線31、32は、金属パイプ3の内部を通って金属ケース2内に至り、サーミスタ素子1のリード線11、12にそれぞれ接続される(図2(a))。リード線11、12は、例えば、線径0.3mm、長さ10.5mmとし、材質はPt100(純白金)とする。なお、図2(b)に示すように、金属パイプ3の内部には、マグネシア粉体33が充填されてお

り、金属パイプ3内のリード線31、32の絶縁を確保している。

【0036】ここで、リード線11、12の線径、長さ等は、温度センサの形状、寸法および温度センサの使用環境条件に応じて、任意に選択できる。また、リード線11、12の材質もPt100(純白金)以外に、サーミスタ素子1の焼成温度に耐え得る融点を持ち、リード線としての導電性が得られる他の材質、例えば、Pt80Ir20(白金80%イリジウム20%)等の高融点金属を用いてもよい。さらに、リード線抜けを防止する目的で、その断面形状を、円形以外の、例えば矩形、半円等の形状としたり、リード線11、12表面にローレット加工等で凹凸を付与することも可能である。

【0037】次に、上記サーミスタ素子1を製造する方法について述べる。以下に、基本的な製造方法(1)とその一部を変更した製造方法(2)、(3)を示すが、いずれの方法においても、その製造工程は大きく、仮焼成により $(MM^+)_O_3$ または $(MM^+)_O_3 \cdot AO_x$ の仮焼成体を得る第1の調製工程と、得られた仮焼成体と AO_x を調合して所定形状の混合焼結体とし、サーミスタ素子を得る第2の調製工程に分かれる。

【0038】基本的な製造方法(1)において、第1の調製工程では、まず、MおよびM⁺の原料となるこれら元素の酸化物(MO_x 、 M^+O_x)等の粉末を準備し、これらを所望の組成となるように調合する(調合(1)工程)。次いで、この調合物に水等を加え、ボールミル等で混合した後(混合工程)、熱風乾燥し、ライカイ機等を用いて粗粉碎して混合粉体を得る。この混合粉体を仮焼成して、仮焼成体($MM^+)_O_3$ とする(仮焼成工程)。仮焼成温度は、通常、1000~1500°C程度とする。なお、組成の均一性を図るために、混合工程でバインダーを添加し、スプレードライヤーにより造粒、乾燥した混合粉体を用いて仮焼成を行ってもよく、仮焼成を2回以上実施することもできる。また、MおよびM⁺の原料としては酸化物以外の化合物を用いることもできる。

【0039】そして、第2の調製工程では、得られた仮焼成体と AO_x を、所望の抵抗値と抵抗温度係数となるようなモル分率a、bで調合し(調合(2)工程)、水、バインダー等を加えて混合、粉碎する(混合・粉碎工程)。これをスプレードライヤー等を用いて造粒、乾燥し(造粒・乾燥工程)、Pt等よりなるリード線を組み込んだ所定形状に金型成形した後(成形工程)、焼成することにより(焼成工程)、混合焼結体($MM^+)_O_3 \cdot AO_x$ からなるサーミスタ素子が得られる。焼成温度は、通常、1200~1700°C程度とし、サーミスタ特性が最も安定するような温度を適宜選択する。

【0040】成形工程では、予めリード線をインサートした金型を用いて成形を行っても、成形後に、リード線を付与するための穴を開け、リード線を装填して焼成し

てもよい。また、焼成後にリード線を接合形成することもできる。あるいは、サーミスタ素子の原料に、バインダー、樹脂材料等を混合添加して、押出成形に適当な粘度、硬さに調整し、押出成形して、リード線を付与するための穴が形成されたサーミスタ素子の成形体を得、リード線を装填して焼成することで、リード線が形成されたサーミスタ素子を得ることができる。

【0041】このようにして得られるサーミスタ素子は、ペロブスカイト系化合物である $(MM^+)_O_3$ と金属酸化物 AO_x とが粒界を介して均一混合された混合焼結体となっている。このサーミスタ素子は、室温(例えば27°C)から1000°C程度の高温域において、温度センサに必要な100Ωから100kΩの低抵抗値を示し、また、抵抗温度係数βが、2000から4000(K)の範囲に調整可能であるので、温度変動に伴う抵抗値のばらつきを小さくできる。さらに、室温から1000°C程度の熱履歴における抵抗変化率△Rは、数%程度のレベルを安定して実現することができる。よって、室温から1000°Cの広い温度範囲で温度を検知可能で、熱履歴による抵抗値変化が小さく、安定した特性を有するワイドレンジ型サーミスタ素子となる。さらに、グループ1の金属酸化物 AO_x を選択した場合には、1400~1500°C程度の高温にも耐え得る高い耐熱性が得られ、グループ1の金属酸化物 AO_x を選択した場合には、易焼結性が向上し1600°Cより低い温度で焼成が可能になる。

【0042】なお、混合焼結体($MM^+)_O_3 \cdot AO_x$ において、Mとなる成分元素にAが含まれる場合には、第1の調製工程中、MおよびM⁺の原料粉末を調合する工程で、予めMの酸化物としての AO_x を過剰に加えて混合、仮焼成し、仮焼成体($MM^+)_O_3 \cdot AO_x$ を得るようにしてよい。この場合には、次いで、第2の調製工程で、所望のモル比(a:b)の混合焼結体となるように、仮焼成体に適宜 AO_x 等を混合し、造粒、成形した後、焼成して、混合焼結体とする。

【0043】製造方法(2)は、上記基本的な製造方法(1)の工程を一部変更したものである。すなわち、この製造方法(2)では、上記第2の調製工程中、仮焼成体と AO_x 等を混合、粉碎する工程において、粉碎後における混合物の平均粒径が、混合前の AO_x の平均粒径以下となるようにする。得られる混合物を微粒化するための、具体的手段としては、媒体攪拌ミル等を使用することができる。粉碎媒体としては、例えばZrO₂製ボール(Φ0.5mm程度)が用いられる。その後、同様にして、造粒・乾燥、成形、焼成の各工程を経てサーミスタ素子とする。

【0044】上記製造方法(1)に基づいて作製した多数の温度センサの抵抗値-温度データから、その温度精度を評価したところ、温度精度のばらつき幅(±Δ°C)が、±20~30°Cにばらついていることがわかった。

一方、サーミスタ材料をSEM、EPMA等により観察したところ、第1の調製工程にて得られる仮焼成体の平均粒径（例えば $(\text{MM}^-)\text{O}_3$ の場合、 $2\sim5\mu\text{m}$ ）が、これと混合される AO_x の平均粒径（例えば Dy_2O_3 の場合、 $1.0\mu\text{m}$ 以下）よりも大きく、このために両者が均一に混合せず、混合焼結体の組成分布がばらつくことがわかった。

【0045】そこで、製造方法(2)のように、混合、粉碎工程において、仮焼成体と AO_x 等の混合物を微粒化する。これにより、各成分の均一混合が図られて、混合焼結体の組成変動を低減することができ、その結果、サーミスタ素子の抵抗値のばらつきを低減できる。この方法により、温度精度のばらつき幅($\pm A^\circ\text{C}$)は、 $\pm 10^\circ\text{C}$ 以下に低減でき、従って、上記製造方法(1)の効果に加えて、より良好なセンサ温度精度を示す（センサ毎の温度精度のばらつきの少ない）、信頼性の高いワイドレンジ型サーミスタ素子が得られる。

【0046】さらに、製造方法(3)のように、上記第1の調製工程中、調合した M^- の酸化物および M の酸化物等の原料粉末を混合する工程において、 M^- の原料を M の原料とともに混合、粉碎して、混合粉碎物の平均粒径が、混合前の M の原料の平均粒径以下で、かつ $0.5\mu\text{m}$ 以下となるようにすることもできる。得られる混合物を微粒化するための、具体的手段としては、上記製造方法(2)で用いた媒体攪拌ミル等を使用することができる。その後、同様にして、仮焼成を行い、第2の調製工程を経てサーミスタ素子とする。

【0047】この方法では、 M および M^- の混合物を微粒化することにより、各成分の均一混合が図られて、仮焼結体の組成のばらつきを低減するとともに、原料の未反応物が仮焼結体内に残留するのを抑制して、サーミスタ素子の抵抗値のばらつきを低減できる。従って、この方法によれば、上記製造方法(1)の効果に加えて、より良好なセンサ温度精度を示す（センサ毎の温度精度のばらつきの少ない）、信頼性の高いワイドレンジ型サーミスタ素子を実現できる。

【0048】なお、上記製造方法(3)において、第2の調製工程中、調合した M^- の酸化物における混合、粉碎工程は、製造方法(1)のように、通常のボールミル等による粉碎でもよいが、製造方法(2)と同様の、媒体攪拌ミル等を用いて微粒化する方法を採用してもよい。これによって、本方法による上記効果に加えて、第2の調製工程の混合、粉碎工程の後工程（成形、焼成工程）において、仮焼成体と AO_x 等との均一混合が図られるという、上記製造方法(2)の効果が付与され、より高いレベルでサーミスタ素子の抵抗値のばらつきを低減できる。

【0049】また、上記製造方法(2)、(3)により得られるサーミスタ素子を用いた温度センサは、温度精度が $\pm 10^\circ\text{C}$ 以下に抑制されるので、高度な温度精度を

要求されるマップ制御装置、例えば自動車の排気ガス用酸素センサの温度モニタ等に好適に用いられる。

【0050】

【実施例】（実施例1）図3に示す製造工程に基づき、複合ペロブスカイト酸化物 $(\text{MM}^-)\text{O}_3$ における M を Y 、 M^- を Cr および Mn とし、金属酸化物 AO_x を Dy_2O_3 とした、混合焼結体 $a\text{Y}(\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{O}_3\cdot b\text{Dy}_2\text{O}_3$ よりなるサーミスタ素子を試作した。この時、表1に示すように、 $\text{Y}(\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{O}_3$ と Dy_2O_3 のモル比（ $a:b$ 、 a 、 b はモル分率）を36:64とした（実施例1）。また、同様にしてモル比（ $a:b$ ）を95:5、95:5に変更したサーミスタ素子を作成し、それぞれ実施例1A、1Bとした。なお、この製造工程は、上述した製造方法(1)に対応し、 $\text{Y}(\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{O}_3$ の仮焼成物を得る第1の調製工程と、得られた仮焼成物と Dy_2O_3 とからサーミスタ素子を得る第2の調製工程とに分かれている。

【0051】第1の調製工程では、まず、出発原料として、いずれも純度99.9%以上の Y_2O_3 、 Cr_2O_3 および Mn_2O_3 の粉末を用意し、 $\text{Y}:\text{Cr}:\text{Mn}$ のモル比が2:1:1となるように、それぞれ秤量して、全量を500gとした（調合(1)工程）。なお、 Y_2O_3 、 Cr_2O_3 および Mn_2O_3 の平均粒径は、それぞれ $1.0\mu\text{m}$ 、 $2.0\sim4.0\mu\text{m}$ 、 $7.0\sim15.0\mu\text{m}$ であった。次いで、この秤量物を混合するためのボールミルとして、 Al_2O_3 または ZrO_2 製の玉石（ $\phi 15:2.5\text{kg}$ 、 $\phi 20:2.5\text{kg}$ ）を入れた樹脂製ポット（容量5リットル）を用い、この中に秤量物の全量と、純水1500mlを加えた後、回転数60rpmで6~12時間混合した（混合工程）。混合処理後の混合スラリーをレーザ式粒度計で評価した結果、平均粒径は $1.7\mu\text{m}$ であった（表2参照）。

【0052】得られた Y_2O_3 、 Cr_2O_3 および Mn_2O_3 を含む混合スラリーを磁器製の蒸発皿に移し、熱風乾燥機にて 150°C で12時間以上乾燥した。続いて、ライカイ機で粗粉碎し、#30メッシュの篩いを通して、 Y_2O_3 、 Cr_2O_3 および Mn_2O_3 の混合粉体を得た。この混合粉体を、99.3% Al_2O_3 製のルツボに入れ、大気中、高温炉にて $1100\sim1300^\circ\text{C}$ で1~2時間仮焼成した（仮焼成工程）。これにより、塊状の $\text{Y}(\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{O}_3$ の仮焼成体が得られ、これをさらにライカイ機で粗粉碎した後、#30メッシュの篩いを通して粉体とした。

【0053】次に、第2の調製工程において、上記第1の調製工程で得られた $\text{Y}(\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{O}_3$ の粉体と、市販の Dy_2O_3 の粉体（純度99.9%以上、平均粒径 $1.0\mu\text{m}$ を、モル比が表1に示す所定比となるように、それぞれ秤量して、全量を500gとした。この時、 $\text{Y}(\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{O}_3$ 、 Dy_2O_3 のモ

ル分率をそれぞれa、b ($a+b=1$) とすれば、モル比=a:bであり、例えばモル比が36:64の実施例1では、a=0.36、b=0.64となる。また、焼結助剤として、焼成時に1500~1650°Cの範囲で液相となる SiO_2 と CaCO_3 を用い、上記Y($\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}$) O_3 と Dy_2O_3 の全量(500g)に対して、 SiO_2 を3重量%、 CaCO_3 を4.5重量%添加した(調合(2)工程)。

【0054】次いで、これらY($\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}$) O_3 、 Dy_2O_3 、 SiO_2 および CaCO_3 を、上記第1の調製工程の混合工程で使用したのと同様のボールミルに入れ、純水1500mlと、バインダーとしてポリビニルアルコール(PVA)を加えた後、回転数60rpmで4時間以上混合、粉碎した(混合・粉碎工程)。なお、バインダーとしてのポリビニルアルコール(PVA)は、Y($\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}$) O_3 と Dy_2O_3 の混合粉体100g当たり1g添加した。得られた混合粉碎スラリーをレーザ式粒度計で評価した結果、平均粒径は2.5μmであった(表2参照)。

【0055】この混合粉碎スラリーを、スプレードライヤーで造粒、乾燥し、Y($\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}$) O_3 と Dy_2O_3 を含む混合粉体を得た(造粒・乾燥工程)。こ

$$\beta(K) = \ln(R/R_0)/(1/K - 1/K_0) \dots (2)$$

で表される。式中、 \ln は自然対数、Rおよび R_0 はそれぞれ大気中で室温(300K)および1000°C(1273K)におけるサーミスタ素子の抵抗値を示す。また、抵抗変化率 ΔR は、各温度センサを、大気中110

$$\Delta R(\%) = (R_t/R_{t_0}) \times 100 - 100 \dots (3)$$

式中、 R_t は所定温度t(例えば500°C)における初期抵抗値、 R_{t_0} は100時間放置後の所定温度tにおける抵抗値を示す。

【0058】表1の結果に示されるように、室温~1000°Cの温度範囲において、抵抗値が110Ω~100kΩの範囲にあり、抵抗温度係数 β が2200~2480Kと望ましい範囲内にある。また、抵抗変化率 ΔR も数%程度のレベルを安定して実現できることが確認できた。よって、室温~1000°Cの広い温度範囲にわたって温度を検知可能で、室温~1000°Cの熱履歴における抵抗変化率 ΔR が小さく安定した特性を有するサーミスタ素子を得ることができる。

【0059】また、実施例1のサーミスタ素子を組み込

の混合粉体をサーミスタ原料とし、上記図1に示したのと同様の形状のサーミスタ素子1を作製した。リード線11、12は、外径0.3mm、長さ10.5mmの純白金(Pt100)製のものとし、これをインサートした外径1.74mmの金型を用いて、圧力約1000kgf/cm²で成形することにより、リード線が埋設された外径1.75mmの成形体を得た(成形工程)。

【0056】サーミスタ素子1の素子部13となるこの成形体を、次に、 Al_2O_3 製波型セッタに並べ、大気中、1600°Cで1時間焼成した。このようにして、混合焼結体a Y($\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}$) O_3 ·b Dy_2O_3 よりなる外径1.60mmのサーミスタ素子1を得た(焼成工程)。このようにして得られた、調合モル比(a:b)の異なる実施例1、1A、1Bのサーミスタ素子1を、それぞれ、上記図2に示す一般的な温度センサッサーに組み込んで温度センサSとした。

【0057】次に、実施例1、1A、1Bのサーミスタ素子を組み込んだ温度センサを、高温炉に入れ、室温(27°C)から1000°Cにおける抵抗値の温度特性を評価した。結果を表1に併記する。ここで、抵抗温度係数 β は、下記式(2)

0°Cで100時間放置の高温耐久試験に供した時の、温度センサの抵抗値変化を示すものであり、下記式(3)で表される。

んだ温度センサについて、温度精度を評価した結果を表2に併記した。評価方法は、以下のようにした。同様の方法で作製した多数(例えば100台)の温度センサの抵抗値-温度データから、所定温度(例えば500°C)の抵抗値の標準偏差 σ (シグマ)を算出し、標準偏差 σ の6倍を抵抗値のばらつき幅(両側)とし、この抵抗値ばらつき幅を温度換算した値を半分にした値Aとして、温度精度±A°Cと表記する。表2にはこのA値を記載しており、その結果、センサ毎の温度精度を示す±A°Cは、±23°Cであり、ばらつきの範囲は十分実用的な値であることがわかった。

【0060】

【表1】

実施例	原料組成(モル%)		抵抗値(kΩ)		抵抗温度係数 β (K)	抵抗変化率 ΔR (%)
	Y($\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}$) O_3	Dy_2O_3	室温(27°C)	1000°C		
1, 2, 3, 4	36	64	50	0.14	2300	-5.0
1A, 2A, 3A, 4A	95	5	30	0.11	2200	-5.0
1B, 2B, 3B, 4B	5	95	100	0.18	2480	-5.0

【0061】

【表2】

実施例	粉碎時の原料成分	混合後の平均粒径(μm)	粉碎後の平均粒径(μm)	温度精度(℃)
1	Y(CrMn)O ₃ , Dy ₂ O ₃	1.7	2.5	±23
2	Y(CrMn)O ₃ , Dy ₂ O ₃	1.7	0.4	±10
3	Y(CrMn)O ₃ , Dy ₂ O ₃	0.3	0.3	±5
4	Y(CrMn)O ₃ , Dy ₂ O ₃	0.3	1.6	±9
5	Y(CrMn)O ₃ , Pr ₂ O ₃	0.3	0.3	±5 (±24)
6	Y(CrMn)O ₃ , Sm ₂ O ₃	0.3	0.3	±5 (±23)
7	Y(CrMn)O ₃ , Nd ₂ O ₃	0.3	0.3	±5 (±24)
8	Y(CrMn)O ₃ , MgO	0.3	0.3	±5 (±24)
9	Y(CrMn)O ₃ , 3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	0.3	0.3	±5 (±25)

【0062】(実施例2) 図4に示す製造工程に基づき、上記実施例1と同じ組成の混合焼結体 a Y (Cr_{0.5}Mn_{0.5}) O₃ · b Dy₂O₃ よりなるサーミスタ素子を、異なる方法で試作した。この時、表1に示すように、Y (Cr_{0.5}Mn_{0.5}) O₃ と Dy₂O₃ のモル比 (a : b) を 36 : 64 とした (実施例2)。また、同様に、モル比 (a : b) を 95 : 5, 95 : 5 としたサーミスタ素子を作製し、それぞれ実施例2A、2Bとした。なお、この製造工程は、上述した製造方法(2)に対応し、第2の調製工程における混合・粉碎工程をボールミルでなく媒体攪拌ミルで行う点で実施例1の方法と異なっている。

【0063】第1の調製工程では、上記実施例1と同様に原料となる Y₂O₃、Cr₂O₃ および Mn₂O₃ の秤量 (調合 (1) 工程)、ボールミルによる混合 (混合工程) を行って混合スラリーを得た。この混合スラリーをレーザ式粒度計で評価した結果、平均粒径は 1.7 μm であり (表2参照)、混合前の Dy₂O₃ の平均粒径 (1.0 μm) よりも大きい。

【0064】この Y₂O₃、Cr₂O₃ および Mn₂O₃ を含む混合スラリーを磁器製の蒸発皿に移し、熱風乾燥機にて 100~150°C で 12~17 時間乾燥した。続いて、ライカイ機で粗粉碎し、#30 メッシュの篩いを通して、Y₂O₃、Cr₂O₃ および Mn₂O₃ の混合粉体を得た。この混合粉体を、99.3% Al₂O₃ 製のルツボに入れ、大気中で高温炉にて 1100°C で 2 時間仮焼成した (仮焼成工程)。これにより、塊状の Y (Cr_{0.5}Mn_{0.5}) O₃ の仮焼成体が得られ、これをさらにライカイ機で粗粉碎した後、#30 メッシュの篩いを通して粉体とした。

【0065】次に、第2の調製工程において、上記第1の調製工程で得られた Y (Cr_{0.5}Mn_{0.5}) O₃ の粉体 (平均粒径 2~5 μm) と、市販の Dy₂O₃ の粉体 (純度 99.9% 以上、平均粒径 1.0 μm) を、モル比 (a : b) が所定比となるように、それぞれ秤量して、

全量を 2000 g とした。また、焼結助剤として、焼成時に 1500~1650°C の範囲で液相となる SiO₂ と CaCO₃ を用い、上記 Y (Cr_{0.5}Mn_{0.5}) O₃ と Dy₂O₃ の全量 (2000 g) に対して、SiO₂ を 3 重量% の 60 g、CaCO₃ を 4.5 重量% の 90 g を添加した (調合 (2) 工程)。

【0066】次いで、これら Y (Cr_{0.5}Mn_{0.5}) O₃、Dy₂O₃、SiO₂ および CaCO₃ の微粒化を、媒体攪拌ミルとしてパールミル装置 (アシザワ (株) 製 RV1V、有効容積: 1.0 リットル 実容量: 0.5 リットル) を使用して行った。この工程では、粉碎媒体として ZrO₂ 製ボール (直径 0.5 mm) 3.0 kg を使用して攪拌槽体積の 80% を充填し、粉碎原料 2150 g に対して分散媒としての蒸留水 4.5 リットルと、バインダー、離型剤および分散剤を添加して、10 時間の混合・粉碎を行った。操作条件は、周速 1.2 m/sec、回転数転 3110 rpm とし、バインダーとしてポリビニルアルコール (PVA) を、粉碎原料 100 g 当たり 1 g 添加した。得られた混合粉碎スラリーをレーザ式粒度計で評価した結果、平均粒径は 0.4 μm であった (表2 参照)。

【0067】この混合粉碎スラリーを、スプレードライヤーで乾燥室入口温度 200°C、出口温度 120°C の条件で造粒、乾燥した (造粒・乾燥工程)。得られた造粒粉は平均粒径 3.0 μm の球状であり、この造粒粉をサーミスタ原料として、実施例1と同様にサーミスタ素子の成形を行った (成形工程)。得られたサーミスタ素子の成形体を、Al₂O₃ 製の波型セッタに配し、大気中、1600°C で 1 時間焼成してサーミスタ素子を得た (焼成工程)。このようにして得た実施例2、2A、2B のサーミスタ素子を、さらに、上記実施例1と同様の方法で、温度センサに組み込み、各温度センサの抵抗値の温度特性を評価して結果を表1に併記した。また、実施例2のサーミスタ素子について、温度精度を評価した結果を表2に併記した。

【0068】表1のように、実施例2、2A、2Bのサーミスタ素子は、抵抗値の温度特性において、実施例1、1A、1Bとそれぞれ同様の値を示し、低抵抗値、低抵抗温度係数の同様の効果を有する。このように、異なる製法であっても、調合モル比毎に同様の抵抗値温度特性が得られることがわかる。また、温度精度については、表2に明らかなように、実施例1では±23°Cであった温度精度が、実施例2では、±10°Cに低減しており、本実施例の方法により、ばらつきを小さくできることがわかる。

【0069】(実施例3) 図5に示す製造工程に基づき、上記実施例1と同じ組成の混合焼結体 a Y (Cr_{0.5}Mn_{0.5})O₃ · b Dy₂O₃ よりなるサーミスタ素子を、異なる方法で試作した。この時、表1に示すように、Y (Cr_{0.5}Mn_{0.5})O₃ と Dy₂O₃ のモル比 (a : b) を 36 : 64 とした。また、同様に、モル比 (a : b) を 95 : 5、95 : 5 としたサーミスタ素子を作製し、それぞれ実施例3A、3Bとした。なお、この製造工程は、上述した製造方法(2)と製造方法(3)を組み合わせたもので、第1の調製工程における混合工程と、第2の調製工程における混合・粉碎工程において、ともに媒体攪拌ミルを用いる。

【0070】第1の調製工程では、上記実施例1と同様に原料となる Y₂O₃、Cr₂O₃ および Mn₂O₃ を秤量して、全量 2000 g を混合原料とした(調合(1)工程)。次いで、この混合原料を、媒体攪拌ミルを用いて微粒化した。媒体攪拌ミルには、上記実施例2で用いたのと同様のパールミル装置を用い、混合原料 2036 g に対して分散媒として蒸留水 4.5 リットルと、バインダー、離型剤および分散剤を添加して、10 時間の混合・粉碎を行った(混合工程)。操作条件は、周速 1.2 m/sec、回転数転 3110 rpm とし、バインダーとしてポリビニルアルコール (PVA) を、混合原料 2036 g 当たり 20 g 添加した。この混合・粉碎処理した原料スラリーをレーザ式粒度計で評価した結果、平均粒径は 0.3 μm であった(表2参照)。これは、混合前の Y₂O₃ の平均粒径 (1.0 μm) よりも小さく、かつ 0.5 μm より小さい。

【0071】得られた原料スラリーを、スプレードライヤーで乾燥室入口温度 200°C、出口温度 120°C の条件で乾燥した。得られた原料粉は平均粒径 3.0 μm の球状であり、この原料粉を 9.9.3% Al₂O₃ 製のルツボに入れ、大気中で高温炉にて 1100~1300°C で 1~2 時間仮焼成した(仮焼成工程)。仮焼成で塊状の固形となった Y (Cr_{0.5}Mn_{0.5})O₃ を、ライカイ機で粗粉碎し、#30 メッシュの篩いを通して粉体とした。

【0072】次いで、第2の調製工程で、得られた Y (Cr_{0.5}Mn_{0.5})O₃ を含む粉体と Dy₂O₃ の粉体(平均粒径 1.0 μm) を所定比となるように秤量し

て、全量を 2000 g とした。また、焼結助剤として、SiO₂ を 3 重量% の 60 g、CaCO₃ を 4.5 重量% の 90 g を添加した(調合(2)工程)。これを、媒体攪拌ミルとしてのパールミル装置を用いて微粒化した(混合・粉碎工程)。この工程における混合、粉碎条件は、上記第1の調製工程の混合工程と同じである。得られた混合粉碎スラリーをレーザ式粒度計で評価した結果、平均粒径は 0.3 μm であった(表2参照)。これは、混合前の Dy₂O₃ の平均粒径 (1.0 μm) よりも小さい。

【0073】この混合粉碎スラリーを、上記実施例1と同様の方法で、スプレードライヤーで造粒、乾燥し(造粒・乾燥工程)、成形した後(成形工程)、焼成してサーミスタ素子とした(焼成工程)。このようにして得た実施例3、3A、3B のサーミスタ素子を、さらに、同様にして温度センサに組み込み、各温度センサの抵抗値の温度特性を評価して結果を表1に併記した。また、実施例3のサーミスタ素子について、温度精度を評価した結果を表2に併記した。

【0074】表1のように、実施例3、3A、3B のサーミスタ素子は、抵抗値の温度特性において、実施例1、1A、1B とそれぞれ同様の値を示した。このように、本実施例の方法によても、抵抗値の温度特性に関して上記各実施例と同様の効果が得られ、抵抗値の温度特性が調合モル比に依存することがわかる。また、温度精度について、表2に明らかなように、実施例2では±10°C であった温度精度が、実施例3では、±5°C とさらに低減しており、本実施例の方法により、ばらつきをより小さくできることがわかる。

【0075】(実施例4) 図6に示す製造工程に基づき、上記実施例1と同じ組成の混合焼結体 a Y (Cr_{0.5}Mn_{0.5})O₃ · b Dy₂O₃ よりなるサーミスタ素子を、異なる方法で試作した。この時、表1に示すように、Y (Cr_{0.5}Mn_{0.5})O₃ と Dy₂O₃ のモル比 (a : b) を 36 : 64 とした(実施例4)。また、同様にモル比 (a : b) を 95 : 5、95 : 5 としたサーミスタ素子を作製し、それぞれ実施例4A、4Bとした。なお、この製造工程は、上述した製造方法(3)に対応するもので、第1の調製工程における混合工程において媒体攪拌ミルを用いる。つまり、第2の調製工程における混合・粉碎工程で媒体攪拌ミルに代わりにボールミルを用いる点で、上記実施例3と異なっている。

【0076】第1の調製工程は、上記実施例3と同様であり、原料の秤量(調合(1)工程)、媒体攪拌ミルによる混合・粉碎を行った後(混合工程)、仮焼成した(仮焼成工程)。なお、本実施例においても、混合・粉碎処理した原料スラリーをレーザ式粒度計で評価した結果、平均粒径は 0.3 μm であり(表2参照)、混合前の Y₂O₃ の平均粒径 (1.0 μm) よりも小さく、かつ 0.5 μm より小さいことが確認された。

【0077】第2の調製工程では、Y(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O₃の粉体とDy₂O₃の粉体(平均粒径1.0μm)を所定比となるように秤量して、全量を2000gとし(調合(2)工程)、次いで、この秤量物をボールミル装置を用いて混合、粉碎した。ボールミル装置としては、Al₂O₃製の玉石(Φ15:10kg、Φ20:10kg)を入れた樹脂製ポット(容量20リットル)を用い、この中に秤量物の全量と、純水6000mlを加えた後、回転数60rpmで6時間混合、粉碎した(混合・粉碎工程)。得られた混合粉碎スラリーをレーザ式粒度計で評価した結果、平均粒径は1.6μmであった(表2参照)。これは、混合前のDy₂O₃の平均粒径(1.0μm)よりも大きい。

【0078】この混合粉碎スラリーを、上記実施例1と同様にスプレードライヤーで造粒、乾燥し(造粒・乾燥工程)、成形した後(成形工程)、焼成してサーミスタ素子とした(焼成工程)。このようにして得た実施例4、4A、4Bのサーミスタ素子を、同様にして温度センサに組み込み、各温度センサの抵抗値の温度特性を評価して結果を表1に併記した。また、実施例4のサーミスタ素子について、温度精度を評価した結果を表2に併記した。

【0079】表1のように、実施例4、4A、4Bのサーミスタ素子は、抵抗値の温度特性において、実施例1、1A、1Bとそれぞれ同様の値を示した。このように、本実施例の方法によつても、抵抗値の温度特性に関して上記各実施例と同様の効果が得られ、抵抗値の温度特性が調合モル比に依存することがわかる。また、温度精度は、表2のように、実施例3では±9°Cと良好な値が得られ、第1の調製工程で微粒化を行うことによって

も、実施例1の±23°Cに対しづらつきを小さくできることがわかる。

【0080】(比較例1) 比較のために、抵抗値を安定化するDy₂O₃を用いずに、Y(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O₃の単独組成としたサーミスタ素子を試作した。Dy₂O₃を添加しない以外は、実施例1と同様の方法で、Y(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O₃よりなるサーミスタ素子を作製し、温度センサとして評価した。評価方法は実施例1と同様とし、結果を表3に示す。表3から明らかなように、Dy₂O₃を用いない場合には、1000°Cの高温域での抵抗値(4Ω)が低すぎるため温度を検出できない。また、高温耐久試験(抵抗変化率)の結果からも、抵抗変化率△Rが、±20%を越え、安定化した抵抗値の温度特性を持つサーミスタ素子を得ることができない。

【0081】(比較例2) 比較のために、抵抗値を安定化するDy₂O₃を用いず、YTiO₃の単独組成としたサーミスタ素子を試作した。出発原料として、Y₂O₃、TiO₂を用い、Dy₂O₃を添加しない以外は、実施例1と同様の方法で、YTiO₃よりなるサーミスタ素子を作製し、温度センサとして評価した。評価方法は実施例1と同様とし、結果を表3に示した。表3から明らかなように、Dy₂O₃を用いない場合には、室温(27°C)の低温域での抵抗値が著しく高く、1000KΩより大となるため、温度を検出できなかった。また、高温耐久試験(抵抗変化率)の結果からも、抵抗変化率△Rが、±20%を越え、安定化した抵抗値の温度特性を持つサーミスタ素子を得ることができない。

【0082】

【表3】

比較例	素子部の組成	抵抗値(KΩ)		抵抗温度係数 β(K)	抵抗変化率 △R(%)
		室温(27°C)	1000°C		
1	Y(Cr _{0.5} Mn _{0.5})O ₃	10	0.04	2170	-20.0
2	YTiO ₃	>1000	0.2	12200	-40.0

【0083】(実施例5~8) 図7に示す製造工程に基づき、複合ペロブスカイト酸化物Y(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O₃と、表2に示す種々の金属酸化物AO_xからなるサーミスタ素子を試作した。AO_xとしては、Pr₂O₃(実施例5)、Sm₂O₃(実施例6)、Nd₂O₃(実施例7)、MgO(実施例8)をそれぞれ用いた。本実施例の製造工程は、基本的に上記実施例3と同様であり、第1の調製工程における混合工程と、第2の調製工程における混合・粉碎工程において、ともに媒休攪拌ミルを用いて材料の微粒化処理を行う。

【0084】第1の調製工程では、上記実施例3と同様の方法で、Y(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O₃の粉体を得た。第2の調製工程は、調合(2)工程において、Dy₂O₃

に代えて上記各種金属酸化物AO_xを用いた以外は、上記実施例3と同様とした。ここで、これら金属酸化物とY(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O₃のモル比は、それぞれ表4~7に示すようにし、上記実施例3と同様の方法でサーミスタ素子を作製した(実施例5~8)。なお、原料として使用したPr₂O₃、Sm₂O₃、Nd₂O₃、MgOはいずれも純度99.9%以上であり、平均粒径はPr₂O₃が1.0μm、Sm₂O₃が1.0μm、Nd₂O₃が1.0μm、MgOが2μmであった。

【0085】また、同様の方法で、実施例5~8の各金属酸化物とY(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O₃のモル比を、それぞれ表4~7に示すように変更した、種々のサーミスタ素子を作製した(実施例5A~8A、5B~8B)。

このようにして得られたサーミスタ素子を、温度センサに組み込んで、その抵抗値温度特性をそれぞれ評価した。評価方法は実施例1と同様とし、結果を表4～7に示した。表4～7から明らかなように、上記各実施例のサーミスタ素子は、抵抗値温度特性に関して、実施例3とほぼ同様の効果を有している。

【0086】また、実施例5～8の各サーミスタ素子の温度精度を評価した結果を表2に示した。なお、表2の温度精度欄において括弧内に示した数値は、第1の調製工程および第2の調製工程における混合にいずれもボーラルミルを用いる、上記実施例1と同様の方法でサーミス

タ素子を作製した場合の温度精度である。両者を比較して明らかのように、本実施例の方法では、温度精度のばらつき(±A°C)が、いずれも±5°Cと良好な値を示しており、実施例1の方法で作製した場合(±23°C～25°C)に比べて、ばらつきが小さくなっていることがわかる。また、表2には、第1の調製工程の混合工程後の平均粒径、第2の調製工程の混合・粉碎工程後の平均粒径を併せて示した。

【0087】

【表4】

実施例	原料組成(モル%)		抵抗値(KΩ)		抵抗温度係数 β (K)	抵抗変化率 ΔR (%)
	YCrMnO ₃	Pr ₂ O ₃	室温(27°C)	1000°C		
5	40	60	50	0.14	2307	-5.0
5A	95	5	30	0.13	2136	-5.0
5B	5	95	100	0.16	2527	-5.0

【0088】

【表5】

実施例	原料組成(モル%)		抵抗値(KΩ)		抵抗温度係数 β (K)	抵抗変化率 ΔR (%)
	YCrMnO ₃	Sm ₂ O ₃	室温(27°C)	1000°C		
6	35	60	50	0.14	2307	-5.0
6A	95	5	30	0.1	2239	-5.0
6B	5	95	100	0.16	2527	-5.0

【0089】

【表6】

実施例	原料組成(モル%)		抵抗値(KΩ)		抵抗温度係数 β (K)	抵抗変化率 ΔR (%)
	YCrMnO ₃	Nd ₂ O ₃	室温(27°C)	1000°C		
7	34	66	50	0.13	2336	-5.0
7A	95	5	30	0.1	2239	-5.0
7B	5	95	100	0.15	2552	-5.0

【0090】

【表7】

実施例	原料組成(モル%)		抵抗値(KΩ)		抵抗温度係数 β (K)	抵抗変化率 ΔR (%)
	YCrMnO ₃	MgO	室温(27°C)	1000°C		
8	44	56	50	0.06	2640	-5.0
8A	95	5	30	0.05	2511	-5.0
8B	5	95	100	0.08	2799	-5.0

【0091】(実施例9)表2のように、金属酸化物 A_2O_3 として、複合金属酸化物である $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (ムライト)を用い、上記実施例5と同様の方法で、サーミスタ素子を試作した。表8に示すように、複合ペロブスカイト酸化物Y($Cr_{0.5} Mn_{0.5}$) O_3 とのモル比(a:b)を39:1となるようにし、図7に示す工程中、第2の調製工程の調合(2)工程で、 Pr_2O_3 に代えて $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ を用いた以外は、上記実施例5と同様にしてサーミスタ素子を作製した。(実施例9)。また、同様の方法で、モル比(a:b)を95:5、95:5としたサーミスタ素子を作製し、それぞれ実施例9A、9Bとした。なお、使用した $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ は、99.9%以上の純度を

有し、平均粒径は $2\mu m$ であった。

【0092】得られたサーミスタ素子を、温度センサに組み込んで、その抵抗値温度特性をそれぞれ評価した。評価方法は実施例1と同様とし、結果を表8に示した。表8に明らかなように、本実施例のサーミスタ素子は、抵抗値温度特性に関して、実施例3とほぼ同様の効果を有している。また、実施例9のサーミスタ素子の温度精度を評価した結果を表2に示した。本実施例によれば、温度精度が $\pm 5^\circ C$ と良好な値を示しており、ばらつきが小さいことがわかる。

【0093】

【表8】

実施例	原料組成(モル%)		抵抗値(KΩ)		抵抗温度係数 $B(K)$	抵抗変化率 $\Delta R(%)$
	YCrMnO ₃	3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	室温(27°C)	1000°C		
9	39	61	50	0.07	2579	-3.0
9A	95	5	30	0.06	2439	-3.0
9B	5	95	100	0.09	2753	-3.0

【0094】(実施例10~13)実施例5と同様の方法で、複合酸化物Y($Cr_{0.5} Mn_{0.5}$) O_3 と、表9~12に示す種々の金属酸化物 AO_x からなるサーミスタ素子を試作した。 AO_x としては、複合酸化物である $YAlO_3$ (実施例10)、 $Y_3Al_5O_{12}$ (実施例11)、 $MgAl_2O_4$ (実施例12)、 Y_2SiO_5 (実施例13)をそれぞれ用いた。複合ペロブスカイト酸化物Y($Cr_{0.5} Mn_{0.5}$) O_3 とのモル比(a:b)を表9~12に示すようにし、図7に示す工程中、第2の調製工程の調合(2)工程で、 Pr_2O_3 に代えて上記各種複合酸化物を用いた以外は、上記実施例5と同様にしてサーミスタ素子を作製した。(実施例10~13)。また、同様の方法で、モル比(a:b)を表9~12に示すように変更したサーミスタ素子を作製し、

それぞれ実施例10A~13A、10B~13Bとした。なお、使用した原料は、いずれも99.9%以上の純度を有し、平均粒径は $1\sim 3\mu m$ であった。

【0095】得られたサーミスタ素子を、温度センサに組み込んで、その抵抗値温度特性をそれぞれ評価した。評価方法は実施例1と同様とし、結果を表9~12に示した。表9~12に明らかなように、本実施例のサーミスタ素子は、抵抗値温度特性に関して、実施例3とほぼ同様の効果を有している。また、実施例10~13のサーミスタ素子の温度精度を評価したところ、いずれの実施例も温度精度が $\pm 5^\circ C$ と良好な値を示した。

【0096】

【表9】

実施例	原料組成(モル%)		抵抗値(KΩ)		抵抗温度係数 $B(K)$	抵抗変化率 $\Delta R(%)$
	YCrMnO ₃	YAlO ₃	室温(27°C)	1000°C		
10	38	62	50	0.14	2307	-5.0
10A	95	5	30	0.1	2239	-5.0
10B	5	95	100	0.16	2527	-5.0

【0097】

【表10】

実施例	原料組成(モル%)		抵抗値(KΩ)		抵抗温度係数 β (K)	抵抗変化率 ΔR (%)
	YCrMnO ₃	Y ₃ Al ₅ O ₁₂	室温(27°C)	1000°C		
11	39	61	50	0.14	2307	-5.0
11A	95	5	30	0.1	2239	-5.0
11B	5	95	100	0.16	2527	-5.0

【0098】

【表11】

実施例	原料組成(モル%)		抵抗値(KΩ)		抵抗温度係数 β (K)	抵抗変化率 ΔR (%)
	YCrMnO ₃	MgAl ₂ O ₄	室温(27°C)	1000°C		
12	40	60	50	0.06	2640	-5.0
12A	95	5	30	0.05	2511	-5.0
12B	5	95	100	0.07	2851	-5.0

【0099】

【表12】

実施例	原料組成(モル%)		抵抗値(KΩ)		抵抗温度係数 β (K)	抵抗変化率 ΔR (%)
	YCrMnO ₃	Y ₂ SiO ₅	室温(27°C)	1000°C		
13	37	63	50	0.07	2579	-5.0
13A	95	5	30	0.06	2439	-5.0
13B	5	95	100	0.08	2798	-5.0

【0100】(実施例14~41)図7に示す製造工程に基づき、実施例5~8と同様にして、複合ペロブスカイト酸化物Y(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O₃と、表13、14に示す種々の金属酸化物AO_xからなるサーミスタ素子を試作した。本実施例の製造工程は、第2の調製工程の調合(2)工程において、表13、14に示す各種金属酸化物AO_xを用い、これら金属酸化物とY(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O₃のモル比を、それぞれ表15~42

に示すようにした以外は、上記実施例5~8と同様としてサーミスタ素子を作製した(実施例14~41)。なお、原料として使用した金属酸化物AO_xはいずれも純度99.9%以上であり、平均粒径は、MgCr₂O₄、2MgO·SiO₂、CaSiO₃は2μmで、その他はいずれも1.0μmであった。

【0101】

【表13】

実施例	粉碎時の原料成分	混合後の平均粒径 (μm)	粉碎後の平均粒径 (μm)	温度精度 (°C)
14	YCrMnO ₃ , Sc ₂ O ₃	0.3	0.3	±5 (±25)
15	YCrMnO ₃ , ZrO ₂	0.3	0.3	±5 (±25)
16	YCrMnO ₃ , Lu ₂ O ₃	0.3	0.3	±5 (±25)
17	YCrMnO ₃ , HfO ₂	0.3	0.3	±5 (±25)
18	YCrMnO ₃ , Cr ₂ O ₃	0.3	0.3	±5 (±25)
19	YCrMnO ₃ , Eu ₂ O ₃	0.3	0.3	±5 (±25)
20	YCrMnO ₃ , Gd ₂ O ₃	0.3	0.3	±5 (±25)
21	YCrMnO ₃ , Tb ₂ O ₃	0.3	0.3	±5 (±25)
22	YCrMnO ₃ , Ho ₂ O ₃	0.3	0.3	±5 (±25)
23	YCrMnO ₃ , Er ₂ O ₃	0.3	0.3	±5 (±25)
24	YCrMnO ₃ , Tm ₂ O ₃	0.3	0.3	±5 (±25)
25	YCrMnO ₃ , Yb ₂ O ₃	0.3	0.3	±5 (±25)
26	YCrMnO ₃ , MgCr ₂ O ₄	0.3	0.3	±5 (±27)
27	YCrMnO ₃ , CeO ₂	0.3	0.3	±5 (±25)

【0102】

【表14】

実施例	粉碎時の原料成分	混合後の平均粒径 (μm)	粉碎後の平均粒径 (μm)	温度精度 (°C)
28	YCrMnO ₃ , SiO ₂	0.3	0.3	±5 (±24)
29	YCrMnO ₃ , TiO ₂	0.3	0.3	±5 (±25)
30	YCrMnO ₃ , MnO	0.3	0.3	±5 (±25)
31	YCrMnO ₃ , Mn ₂ O ₃	0.3	0.3	±5 (±25)
32	YCrMnO ₃ , Fe ₂ O ₃	0.3	0.3	±5 (±25)
33	YCrMnO ₃ , Fe ₃ O ₄	0.3	0.3	±5 (±25)
34	YCrMnO ₃ , NiO	0.3	0.3	±5 (±25)
35	YCrMnO ₃ , ZnO	0.3	0.3	±5 (±25)
36	YCrMnO ₃ , Ga ₂ O ₃	0.3	0.3	±5 (±25)
37	YCrMnO ₃ , Nb ₂ O ₅	0.3	0.3	±5 (±25)
38	YCrMnO ₃ , SnO ₂	0.3	0.3	±5 (±25)
39	YCrMnO ₃ , Ta ₂ O ₅	0.3	0.3	±5 (±25)
40	YCrMnO ₃ , 2MgO · SiO ₂	0.3	0.3	±5 (±24)
41	YCrMnO ₃ , CaSiO ₃	0.3	0.3	±5 (±23)

【0103】また、同様の方法で、実施例14～41の各金属酸化物とY(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O₃のモル比を、それぞれ表15～42に示すように変更した、種々のサーミスタ素子を作製した（実施例14A～41A、14B～41B）。このようにして得られたサーミスタ素子を、温度センサに組み込んで、その抵抗値温度特性をそれぞれ評価した。評価方法は実施例1と同様とし、

結果を表15～42に示した。表15～42から明らかのように、実施例14～41のサーミスタ素子は、抵抗値温度特性に関して、上記各実施例同様の効果を有している。

【0104】

【表15】

実施例	原料組成(モル%)		抵抗値(KΩ)		抵抗温度 係数β(K)	抵抗変化率 ΔR(%)
	YCrMnO ₃	Sc ₂ O ₃	室温 (27°C)	1000°C		
14	42	58	50	0.06	2640	-5
14A	95	5	30	0.05	2511	-5
14B	5	95	100	0.08	2851	-5

【0105】

【表16】

実施例	原料組成(モル%)		抵抗値(KΩ)		抵抗温度 係数β(K)	抵抗変化率 ΔR(%)
	YCrMnO ₃	ZrO ₂	室温 (27°C)	1000°C		
15	34	66	50	0.12	2368	-5
15A	95	5	30	0.10	2239	-5
15B	5	95	100	0.15	2552	-5

【0106】

【表17】

実施例	原料組成(モル%)		抵抗値(KΩ)		抵抗温度 係数β(K)	抵抗変化率 ΔR(%)
	YCrMnO ₃	Lu ₂ O ₃	室温 (27°C)	1000°C		
16	42	58	50	0.06	2640	-5
16A	95	5	30	0.05	2511	-5
16B	5	95	100	0.08	2799	-5

【0107】

【表18】

実施例	原料組成(モル%)		抵抗値(KΩ)		抵抗温度 係数β(K)	抵抗変化率 ΔR(%)
	YCrMnO ₃	HfO ₂	室温 (27°C)	1000°C		
17	40	60	50	0.07	2579	-5
17A	95	5	30	0.06	2439	-5
17B	5	95	100	0.08	2799	-5

【0108】

【表19】

実施例	原料組成(モル%)		抵抗値(KΩ)		抵抗温度 係数β(K)	抵抗変化率 ΔR(%)
	YCrMnO ₃	Cr ₂ O ₃	室温 (27°C)	1000°C		
18	33	67	50	0.11	2517	-5
18A	95	5	30	0.10	2239	-5
18B	5	95	100	0.14	2579	-5

【0109】

【表20】

実施例	原料組成(モル%)		抵抗値(KΩ)		抵抗温度 係数β(K)	抵抗変化率 ΔR(%)
	YCrMnO ₃	Eu ₂ O ₃	室温 (27°C)	1000°C		
19	41	59	50	0.06	2640	-5
19A	95	5	30	0.05	2511	-5
19B	5	95	100	0.08	2799	-5

【0110】

【表21】

実施例	原料組成(モル%)		抵抗値(KΩ)		抵抗温度 係数 β (K)	抵抗変化率 ΔR (%)
	YCrMnO ₃	Cd ₂ O ₃	室温 (27°C)	1000°C		
20	41	59	50	0.06	2640	-5
20A	95	5	30	0.05	2511	-5
20B	5	95	100	0.08	2799	-5

【0111】

【表22】

実施例	原料組成(モル%)		抵抗値(KΩ)		抵抗温度 係数 β (K)	抵抗変化率 ΔR (%)
	YCrMnO ₃	Tb ₂ O ₃	室温 (27°C)	1000°C		
21	41	59	50	0.06	2640	-5
21A	95	5	30	0.05	2511	-5
21B	5	95	100	0.08	2799	-5

【0112】

【表23】

実施例	原料組成(モル%)		抵抗値(KΩ)		抵抗温度 係数 β (K)	抵抗変化率 ΔR (%)
	YCrMnO ₃	Ho ₂ O ₃	室温 (27°C)	1000°C		
22	40	60	50	0.07	2579	-5
22A	95	5	30	0.06	2439	-5
22B	5	95	100	0.08	2799	-5

【0113】

【表24】

実施例	原料組成(モル%)		抵抗値(KΩ)		抵抗温度 係数 β (K)	抵抗変化率 ΔR (%)
	YCrMnO ₃	Er ₂ O ₃	室温 (27°C)	1000°C		
23	40	60	50	0.07	2579	-5
23A	95	5	30	0.06	2439	-5
23B	5	95	100	0.08	2799	-5

【0114】

【表25】

実施例	原料組成(モル%)		抵抗値(KΩ)		抵抗温度 係数 β (K)	抵抗変化率 ΔR (%)
	YCrMnO ₃	Tm ₂ O ₃	室温 (27°C)	1000°C		
24	40	60	50	0.07	2579	-5
24A	95	5	30	0.06	2439	-5
24B	5	95	100	0.08	2799	-5

【0115】

【表26】

実施例	原料組成(モル%)		抵抗値(KΩ)		抵抗温度 係数 β (K)	抵抗変化率 ΔR (%)
	YCrMnO ₃	Yb ₂ O ₃	室温 (27°C)	1000°C		
25	40	60	50	0.14	2307	-5
25A	95	5	30	0.13	2136	-5
25B	5	95	100	0.16	2527	-5

【0116】

【表27】

実施例	原料組成(モル%)		抵抗値(KΩ)		抵抗温度 係数β(K)	抵抗変化率 ΔR(%)
	YCrMnO ₃	MgCr ₂ O ₄	室温 (27°C)	1000°C		
26	42	58	50	0.06	2640	-5
26A	95	5	30	0.05	2511	-5
26B	5	95	100	0.08	2799	-5

【0117】

【表28】

実施例	原料組成(モル%)		抵抗値(KΩ)		抵抗温度 係数β(K)	抵抗変化率 ΔR(%)
	YCrMnO ₃	CeO ₂	室温 (27°C)	1000°C		
27	34	66	50	0.12	2368	-5
27A	95	5	30	0.10	2239	-5
27B	5	95	100	0.15	2552	-5

【0118】

【表29】

実施例	原料組成(モル%)		抵抗値(KΩ)		抵抗温度 係数β(K)	抵抗変化率 ΔR(%)
	YCrMnO ₃	SiO ₂	室温 (27°C)	1000°C		
28	39	61	50	0.11	2402	-5
28A	95	5	30	0.09	2280	-5
28B	5	95	100	0.14	2579	-5

【0119】

【表30】

実施例	原料組成(モル%)		抵抗値(KΩ)		抵抗温度 係数β(K)	抵抗変化率 ΔR(%)
	YCrMnO ₃	TiO ₂	室温 (27°C)	1000°C		
29	30	70	50	0.12	2368	-5
29A	95	5	30	0.10	2239	-5
29B	5	95	100	0.15	2552	-5

【0120】

【表31】

実施例	原料組成(モル%)		抵抗値(KΩ)		抵抗温度 係数β(K)	抵抗変化率 ΔR(%)
	YCrMnO ₃	MnO	室温 (27°C)	1000°C		
30	30	70	50	0.07	2579	-5
30A	95	5	30	0.06	2439	-5
30B	5	95	100	0.08	2799	-5

【0121】

【表32】

実施例	原料組成(モル%)		抵抗値(KΩ)		抵抗温度 係数β(K)	抵抗変化率 ΔR(%)
	YCrMnO ₃	Mn ₂ O ₃	室温 (27°C)	1000°C		
31	35	65	50	0.12	2368	-5
31A	95	5	30	0.10	2239	-5
31B	5	95	100	0.15	2552	-5

【0122】

【表33】

実施例	原料組成(モル%)		抵抗値(KΩ)		抵抗温度 係数 β(K)	抵抗変化率 ΔR (%)
	YCrMnO ₃	Fe ₂ O ₃	室温 (27°C)	1000°C		
32	32	68	50	0.07	2579	-5
32A	95	5	30	0.06	2439	-5
32B	5	95	100	0.08	2799	-5

【0123】

【表34】

実施例	原料組成(モル%)		抵抗値(KΩ)		抵抗温度 係数 β(K)	抵抗変化率 ΔR (%)
	YCrMnO ₃	Fe ₃ O ₄	室温 (27°C)	1000°C		
33	33	67	50	0.07	2579	-5
33A	95	5	30	0.05	2511	-5
33B	5	95	100	0.08	2799	-5

【0124】

【表35】

実施例	原料組成(モル%)		抵抗値(KΩ)		抵抗温度 係数 β(K)	抵抗変化率 ΔR (%)
	YCrMnO ₃	NiO	室温 (27°C)	1000°C		
34	34	66	50	0.11	2402	-5
34A	95	5	30	0.09	2280	-5
34B	5	95	100	0.13	2608	-5

【0125】

【表36】

実施例	原料組成(モル%)		抵抗値(KΩ)		抵抗温度 係数 β(K)	抵抗変化率 ΔR (%)
	YCrMnO ₃	ZnO	室温 (27°C)	1000°C		
35	30	70	50	0.06	2640	-5
35A	95	5	30	0.05	2511	-5
35B	5	95	100	0.07	2851	-5

【0126】

【表37】

実施例	原料組成(モル%)		抵抗値(KΩ)		抵抗温度 係数 β(K)	抵抗変化率 ΔR (%)
	YCrMnO ₃	Ga ₂ O ₃	室温 (27°C)	1000°C		
36	41	59	50	0.06	2640	-5
36A	95	5	30	0.05	2511	-5
36B	5	95	100	0.08	2799	-5

【0127】

【表38】

実施例	原料組成(モル%)		抵抗値(KΩ)		抵抗温度 係数 β(K)	抵抗変化率 ΔR (%)
	YCrMnO ₃	Nb ₂ O ₅	室温 (27°C)	1000°C		
37	40	60	50	0.06	2640	-5
37A	95	5	30	0.05	2511	-5
37B	5	95	100	0.08	2799	-5

【0128】

【表39】

実施例	原料組成(モル%)		抵抗値(KΩ)		抵抗温度係数β(K)	抵抗変化率ΔR(%)
	YCrMnO ₃	SnO ₂	室温 (27°C)	1000°C		
38	34	66	50	0.11	2402	-5
38A	95	5	30	0.09	2280	-5
38B	5	95	100	0.14	2579	-5

【0129】

【表40】

実施例	原料組成(モル%)		抵抗値(KΩ)		抵抗温度係数β(K)	抵抗変化率ΔR(%)
	YCrMnO ₃	Ta ₂ O ₅	室温 (27°C)	1000°C		
39	30	70	50	0.06	2640	-5
39A	95	5	30	0.05	2511	-5
39B	5	95	100	0.07	2851	-5

【0130】

【表41】

実施例	原料組成(モル%)		抵抗値(KΩ)		抵抗温度係数β(K)	抵抗変化率ΔR(%)
	YCrMnO ₃	2MgO·SiO ₂	室温 (27°C)	1000°C		
40	40	60	50	0.11	2402	-5
40A	95	5	30	0.09	2280	-5
40B	5	95	100	0.14	2579	-5

【0131】

【表42】

実施例	原料組成(モル%)		抵抗値(KΩ)		抵抗温度係数β(K)	抵抗変化率ΔR(%)
	YCrMnO ₃	CaSiO ₃	室温 (27°C)	1000°C		
41	40	60	50	0.06	2640	-5
41A	95	5	30	0.05	2511	-5
41B	5	95	100	0.08	2799	-5

【0132】また、実施例14～41の各サーミスタ素子の温度精度を評価した結果を表13、14に示した。なお、表13、14の温度精度欄において括弧内に示した数値は、第1の調製工程および第2の調製工程における混合にいずれもボールミルを用いる、上記実施例1と同様の方法でサーミスタ素子を作製した場合の温度精度である。両者を比較して明らかのように、本実施例の方法では、温度精度のばらつき(±A°C)が、いずれも±5°Cと良好な値を示しており、実施例1の方法で作製した場合(±23°C～25°C)に比べて、ばらつきが小さくなっていることがわかる。また、表2には、第1の調製工程の混合工程後の平均粒径、第2の調製工程の混合・粉碎工程後の平均粒径を併せて示した。

【0133】以上のように、本発明によれば、低抵抗値および低抵抗温度係数を示す複合ペロブスカイト酸化物(MM')₂O₃と、高温域の抵抗値が高く、耐熱性に優れる金属酸化物AO_xとを適宜混合、焼成することにより、サーミスタ素子の抵抗値および抵抗温度係数を所望の範囲に制御し、かつその特性を安定化することができ

る。よって、室温から1000°Cの広い温度域にわたって温度を検知可能で、室温から1000°Cの熱履歴等による抵抗値の変化がない、安定した特性を有するサーミスタ素子を実現でき、温度センサの信頼性、耐久性を大きく向上させることができる。

【0134】また、本発明のサーミスタ素子の製造方法によれば、混合工程においてサーミスタ原料を微粒化し、その平均粒径を所定の範囲に制御することで、組成の均一混合を図り、室温から1000°Cでの温度精度のばらつき(±A°C)を10°C以下にすることができるので、温度センサの高精度化が可能である。

【0135】ここで、上記実施例1～41で使用した種々の金属酸化物AO_xを、2000°C以上の融点を有するグループ1と、融点が2000°Cより低いグループ2とに分類し、上記実施例1～41におけるサーミスタ素子の焼成温度と、耐熱性の評価結果を表43～45に示した。表43は、グループ1の中でも融点が2400°C以上より高いグループ、表44は、融点が2000°C以上2400°C未満のグループである。また、表45

は、融点が2000°Cより低いグループ2のものである。焼成温度は、上記実施例1～41の各サーミスタ組成において最も安定した抵抗値特性が得られる温度を示した。また、サーミスタ素子の耐熱性の評価方法は以下の通りで、各組成のサーミスタ素子を高温炉に入れ、評価温度(1200°C、1400°C、1500°C)で100時間保持した時の、素子の抵抗値変化率を測定し、下記の判定基準に従って評価した。

抵抗値変化率(%) = ((耐久後抵抗値/耐久前(初期)抵抗値) - 1) × 100

判定基準○：抵抗値変化率5%未満

△：抵抗値変化率5%～10%

×：抵抗値変化率10%以上

【0136】

【表43】

AOx	AOxの融点(°C)	サーミスタ素子の焼成温度(°C)	耐熱性の評価温度		
			1200°C	1400°C	1500°C
MgO	3073	1650	○	○	○
Sc ₂ O ₃	2678	1650	○	○	○
ZrO ₂	2690	1650	○	○	○
Lu ₂ O ₃	2427	1650	○	○	○
HfO ₂	2790	1650	○	○	○

【0137】

【表44】

AOx	AOxの融点(°C)	サーミスタ素子の焼成温度(°C)	耐熱性の評価温度		
			1200°C	1400°C	1500°C
Cr ₂ O ₃	2300	1600	○	○	○
Pr ₂ O ₃	2183	1600	○	○	○
Nd ₂ O ₃	2233	1600	○	○	○
Sm ₂ O ₃	2269	1600	○	○	○
Eu ₂ O	2291	1600	○	○	○
Gd ₂ O ₃	2339	1600	○	○	○
Tb ₂ O ₃	2303	1600	○	○	○
Dy ₂ O ₃	2228	1600	○	○	○
Ho ₂ O ₃	2330	1650	○	○	○
Er ₂ O ₃	2344	1650	○	○	○
Tm ₂ O ₃	2341	1650	○	○	○
Yb ₂ O ₃	2355	1650	○	○	○
MgCr ₂ O ₄	2310	1600	○	○	○
CeO ₂	2210	1600	○	○	○

【0138】

【表45】

AOx	AOxの融点(°C)	サーミスタ素子の焼成温度(°C)	耐熱性の評価温度		
			1200°C	1400°C	1500°C
SiO ₂	1720	1400	○	×	×
TiO ₂	1855	1500	○	△	×
MnO	1785	1450	○	×	×
Mn ₂ O ₃	1340	1200	○	×	×
Fe ₂ O ₃	1562	1300	○	×	×
Fe ₃ O ₄	1538	1300	○	×	×
NiO	1957	1500	○	△	×
ZnO	1975	1500	○	△	×
Ga ₂ O ₃	1740	1450	○	×	×
Nb ₂ O ₅	1510	1300	○	×	×
SnO ₂	1625	1300	○	×	×
Ta ₂ O ₅	1885	1500	○	×	×
2MgOSiO ₂	1900	1500	○	×	×
MgAl ₂ O ₄	1995	1500	○	△	×
CaSiO ₃	1530	1300	○	×	×
Y ₂ SiO ₅	1980	1500	○	△	×
3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	1680	1300	○	×	×
YAlO ₃	1835	1500	○	△	×
YAl ₅ O ₁₂	1930	1500	○	△	×

【0139】表43、44に明らかなように、融点が2000°C以上と高いグループ1の金属酸化物AO_xを用いたサーミスタ素子は、いずれも1500°Cまで抵抗値変化率が5%未満と高く、優れた耐熱性を示す。これら金属酸化物AO_xは融点が高い程、耐熱性を高める効果が高いことが予測されるが、融点が2400°C以上の表43のグループは焼成温度が1650°Cとやや高く、エネルギーコストの面では、焼成温度が1600°Cないし1650°Cと低めである表44のグループの方が有利である。また、表45に明らかなように、融点が2000°Cより低いグループ2の金属酸化物AO_xを用いたサーミスタ素子は、1400°C、1500°Cにおける抵抗値変化率はグループ1より劣るが、1200°Cでの抵抗値変化率はいずれも5%未満で実用上十分な耐熱性を有し、しかも1200~1500°Cという比較的低温での焼成が可能で、優れた易焼結性を示す。従って、本発明によりサーミスタ素子を作製する際には、リード線への影響や製作コスト、使用環境等を鑑みて必要な特性が得られるように、金属酸化物AO_xを選択すればよい。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明を適用したサーミスタ素子の全体概略図である。

【図2】(a)は本発明のサーミスタ素子を組み込んだ温度センサの全体概略図、(b)はその断面図である。

【図3】本発明の製造方法(1)に基づく、実施例1のサーミスタ素子の製造工程図である。

【図4】本発明の製造方法(2)に基づく、実施例2のサーミスタ素子の製造工程図である。

【図5】本発明の製造方法(2)および(3)を組み合わせた、実施例3のサーミスタ素子の製造工程図である。

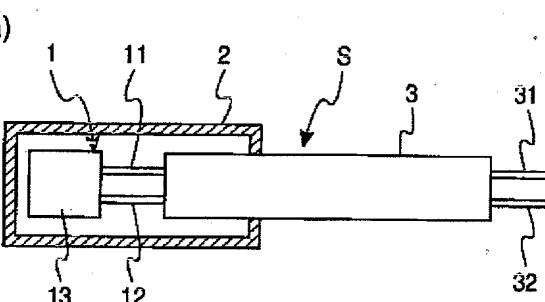
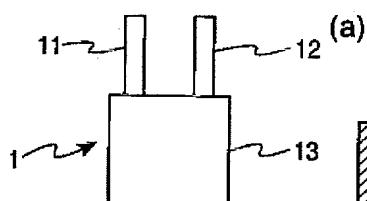
【図6】本発明の製造方法(3)に基づく、実施例4のサーミスタ素子の製造工程図である。

【図7】本発明の製造方法(3)に基づく、実施例5のサーミスタ素子の製造工程図である。

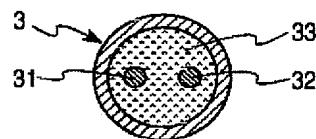
【符号の説明】

- 1 サーミスタ素子
- 11、12 リード線
- 13 素子部
- 2 金属ケース
- 3 金属パイプ
- 31、32 リード線
- S 温度センサ

【図1】

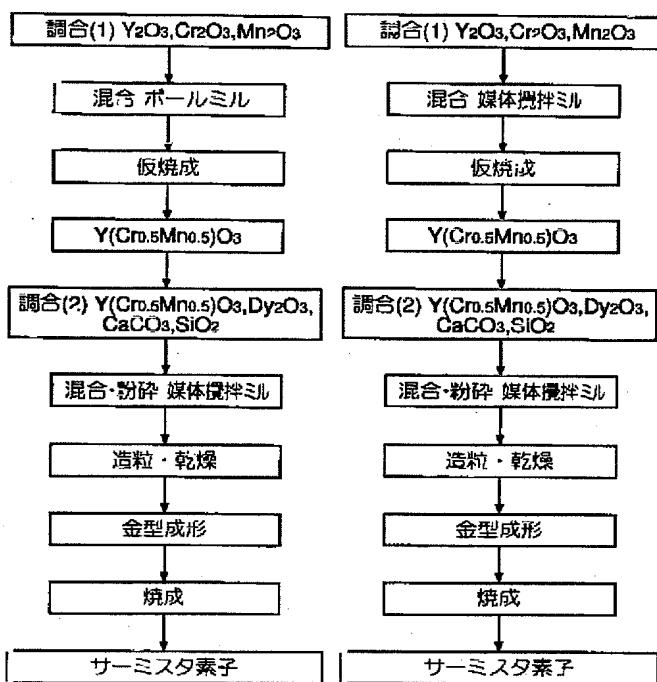


(b)



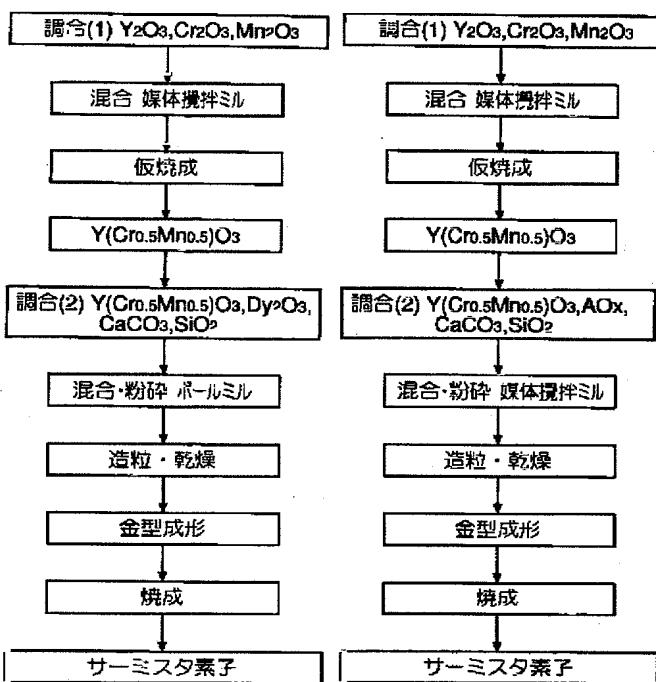
【図4】

【図5】



【図6】

【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 牧野 太輔
愛知県西尾市下羽角町岩谷14番地 株式会
社日本自動車部品総合研究所内

(72)発明者 葛岡 韶
愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会
社デンソー内

Fターム(参考) 4G030 AA07 AA08 AA09 AA10 AA11
AA12 AA14 AA15 AA16 AA17
AA18 AA19 AA20 AA21 AA22
AA23 AA24 AA25 AA26 AA27
AA28 AA29 AA32 AA34 AA35
AA36 AA37 AA38 AA39 AA61
BA21 CA01 GA03 GA09 GA11
5E034 BA09 BB01 BC01 BC18 BC19
DA05 DC02 DE02